

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THOMSON

DELPHION

RESEARCH

SERVICES

INSIDE DELPHION

The Delphion Integrated View

Get Now: [More choices...](#)Tools: Add to Work File: [Create new Wo](#)View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#) ☐ Go to: [Derwent...](#)[Email](#)

Title: JP2002063936A2: HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM POLYMER BATTERY USING IT

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid open to Public inspection I

Inventor: TSUMURA MANABU;
IWAHARA TAKANAO;

Assignee: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 2002-02-28 / 2000-08-15

Application Number: JP2000000246153

IPC Code: H01M 10/40;

Priority Number: 2000-08-15 JP2000000246153

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing composition for a high polymer solid electrolyte applicable to a lithium polymer battery having characteristics superior in ionic conductivity and also in workability, moldability, mechanical strength and flexibility compared with a conventional solid electrolyte.

SOLUTION: This is the curing composition for the high polymer solid electrolyte having (A) to (D) as indispensable components. Here, (A) is poly siloxane having SiH group, (B) is a compound having at least two alkenyl groups, which have a structure selected among groups of benzene ring, siloxy bond, carbonyl group, amide bond and amino group, (C) is a hydrosilylation catalyst, and (D) is an electrolyte salt compound.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

Family: None

Other Abstract Info: CHEMABS 136(13)203069D DERABS C2002-429911



[Nominate](#)

[this for the Gallery...](#)

© 1997-2003 Thomson Delphion

[Research Subscriptions](#) | [Privacy Policy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact](#)



(19)

(11) Publication number: **2002**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **2000246153**(51) Intl. Cl.: **H01M 10/40**(22) Application date: **15.08.00**

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 28.02.02</p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: KANEGAFUCHI CHEM LTD</p> <p>(72) Inventor: TSUMURA MANABU IWAHARA TAKANAO</p> <p>(74) Representative:</p>
---	--

(54) HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM POLYMER BATTERY USING IT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing composition for a high polymer solid electrolyte applicable to a lithium polymer battery having characteristics superior in ionic conductivity and also in workability, moldability, mechanical strength and flexibility compared with a conventional solid electrolyte.

SOLUTION: This is the curing composition for the high polymer solid electrolyte having (A) to (D) as indispensable components. Here, (A) is poly siloxane having SiH group, (B) is a compound having at least two alkenyl groups, which have a structure selected among groups of benzene ring, siloxy bond, carbonyl group, amide bond and amino group, (C) is a hydrosilylation catalyst, and (D) is an electrolyte salt compound.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-063936

(43)Date of publication of application : 28.02.2002

(51)Int.Cl. H01M 10/40

(21)Application number : 2000-246153 (71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 15.08.2000 (72)Inventor : TSUMURA MANABU
IWAHARA TAKANAO

(54) HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND LITHIUM POLYMER BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curing composition for a high polymer solid electrolyte applicable to a lithium polymer battery having characteristics superior in ionic conductivity and also in workability, moldability, mechanical strength and flexibility compared with a conventional solid electrolyte.

SOLUTION: This is the curing composition for the high polymer solid electrolyte having (A) to (D) as indispensable components. Here, (A) is poly siloxane having SiH group, (B) is a compound having at least two alkenyl groups, which have a structure selected among groups of benzene ring, siloxy bond, carbonyl group, amide bond and amino group, (C) is a hydrosilylation catalyst, and (D) is an electrolyte salt compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-63936

(P2002-63936A)

(43) 公開日 平成14年2月28日 (2002.2.28)

(51) Int. Cl.
H01M 10/40

識別記号

FI
H01M 10/40Fターム(参考)
B 5H029

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全10頁)

(21) 出願番号 特願2000-246153 (P2000-246153)

(22) 出願日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(71) 出願人 000000941

鎢田化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 津村 孝

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青
荘

(72) 発明者 岩原幸尚

大阪府枚方市釜元町3-15-201

Fターム(参考) 5B029 AJ11 AK03 AK05 AK16 AL07
AL08 AL12 AH00 AH16 DJ08
DJ09

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質及びそれを用いたリチウムポリマー電池

(57) 【要約】

【課題】 従来の固体電解質に比べてイオン伝導性に優れ、しかも加工性、成形性、機械的強度や柔軟性にも優れるという特徴を有するリチウムポリマー電池に適用可能な高分子固体電解質用硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 (A)～(D)を必須成分とする高分子固体電解質用硬化性組成物。(A) SiH基を有するポリシロキサン。(B) ベンゼン環、シロキシ結合、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選ばれる構造を有する2個以上のアルケニル基を有する化合物。(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 電解質塩化合物

(2)

特開2002-63936

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)～(D)を必須成分とする高分子固体電解質用硬化性組成物。

(A) Si-H基を有するポリシロキサン

(B) ベンゼン環、シロキサン結合(Si-O-Siから構成される結合)、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選ばれた有機基を2個以上のアルケニル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 電解質塩化合物

【請求項2】(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基としてポリエチレンオキサイドを有するとともに、Si-H基を2個以上有することを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項3】(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基中に環状カーボネート構造を有するとともに、Si-H基を2個以上有することを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項4】(A)成分であるポリシロキサン中のケイ素原子の10%～95%が、オキシエチレン単位の重合度が1～12であるポリエチレンオキサイドを置換基として有することを特徴とする請求項2に記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項5】(A)成分であるポリシロキサン中のケイ素原子の40%～90%が、オキシエチレン単位の重合度が1～12であるポリエチレンオキサイドを置換基として有することを特徴とする請求項2に記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項6】(B)成分が、ビスフェノールAジアリルエーテル、2,2'-ジアリルビスフェノールA、ジアルキルアミン、ジビニルベンゼン、ジアルキルマレート、1,3-ジアルキルウレア、ジアルキルスクシネート、ジアルキルカーボネート、ジアルキルジカーボネート、ジアルキルフタレート、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、及びアリル末端アクリルポリマーからなる群より選ばれたものである請求項1～5のいずれかに記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項7】(C)成分であるヒドロシリル化触媒が、白金化合物、ルテニウム化合物、ロジウム化合物からなる群より選ばれたことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項8】(D)成分である電解質塩化合物が、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンからなる群より選ばれた陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアネート酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、硝酸イオン、AsF₆⁻、PF₆⁻、ステアリスルホン酸イオン、オクタリスルホン酸イオン、ドデシ

2

ルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、R¹SO₃⁻、(R¹SO₂)₂(R¹SO₃)N⁻、及び(R¹SO₃)₂(R¹SO₂)(R¹SO₃)C⁻(R¹、R¹、R¹は電子吸引性基を示す。)からなる群より選ばれた陰イオンとからなる化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項9】R¹、R¹、R¹が、炭素数が1から6までのパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリール基であることを特徴とする請求項8記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項10】金属陽イオンが周期表1族又は2族に属する金属から選ばれた金属の陽イオンであることを特徴とする請求項8又は9記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項11】金属陽イオンがLi⁺である請求項8又は9記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項12】(D)成分である電解質塩化合物が、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、又はLi(CF₃SO₂)₂からなる群より選ばれたものであることを特徴とする請求項8記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項13】金属陽イオンが遷移金属の陽イオンであることを特徴とする請求項8又は9記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項14】金属陽イオンがMn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属からなる群より選ばれた金属の陽イオンである請求項8又は9記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項15】(D)成分である電解質塩化合物が、高分子固体電解質用硬化性組成物1g中に0.10ミリモル～5.0ミリモル含有されることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載の高分子固体電解質用硬化性組成物。

【請求項16】負極と正極の間に請求項1～15のいずれかに記載の高分子固体電解質用硬化性組成物を硬化することによって得られた硬化物を電解質として配したリチウムポリマー電池。

【請求項17】負極が、金属リチウム、リチウム合金、リチウムを吸蔵した無機材料およびリチウムを吸蔵した炭素材から成る群から選ばれた少なくとも1つである請求項16記載のリチウムポリマー電池。

【請求項18】請求項1～15記載の高分子固体電解質用硬化性組成物に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、1,3-ジオキサラン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド及びポリエチレングリコールジメチルエーテルよりなる群から選択された少なくとも1つの有機電解液を添加し、該組成物を硬化

(3)

特開2002-63936

することによって得られた硬化物を電解質として負極と正極の間に配したゲル状リチウムポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質用硬化性組成物およびそれを用いたリチウムポリマー電池に関するものである。本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物は加工性に優れ、また、本発明の硬化性組成物より得られる高分子固体電解質は、イオン伝導度が高く、優れた充放電特性を有し、電気化学的酸化、還元に対しても良好な安定性を示す。

【0002】

【従来の技術】高分子電解質をリチウムイオン電池や電気化学的デバイスに使用していくためには、低温から高温の広い温度範囲で高いイオン伝導度を有し、結晶性を示さないことなどが必要不可欠である。しかしながら、このような必要性能を総合的に満足するような高分子電解質はこれまで開発されていない。

【0003】リチウムイオン電池などに使用する電解質には、例えば、従来はプロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの有機溶剤が幅広く使用されているが、これらは沸点と蒸気圧の関係で一般に70～90℃が高温域での使用限界となっている。最近はこのような有機溶媒の安全性を改良する方法として、ポリエチレンオキサイド（以下、PEOと記載する）を中心とした高分子電解質の研究が行われている。PEOは周期表1族又は2族に属する金属塩、例えば LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 NaCF_3SO_3 、 Li などと錯体を形成し、室温以上の温度領域では比較的良好的なイオン伝導性を示し、さらに保存安定性も良好である。しかしながら、PEOのイオン伝導性は温度依存性が大きく、60℃以上では良好なイオン伝導度を示すものの20℃以下の温度ではイオン伝導度は著しく低下する。従って低温で使用するような汎用性のある商品に組み込むことは困難であった。低分子量PEOを用いてイオン伝導度を向上させる方法としてビニル系ポリマーの側鎖に低分子量PEOを導入する方法が、D. J. Banistarらによって、Polymer, 25, 1600 (1984)に報告されている。しかしながら、この高分子材料は Li 塩と錯体を形成するものの、低温でのイオン伝導度が不十分であった。さらにポリシロキサンに低分子量PEOを導入した材料が、Journal of Power Source, 20, 327 (1987)や特開昭63-136409号、特開平2-265927に記載されているが、イオン伝導度が不十分あるいは非晶質でない、合成処方容易ではない、液状で加工性・成形性に劣る、機械的強度は不十分などの理由で

実用化はされていない。PEO側鎖とSiH基を有するポリシロキサンとポリエチレンオキサイドを主鎖に有するオレフィンとのヒドロシリル化架橋体化合物に関して特開平3-115359号に記載されているが、イオン伝導度が $4.9 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度とかなり低いものであり満足のいくものではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高いイオン伝導度を示し、機械的強度にも優れた高分子固体電解質を与える硬化性組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)～(D)を必須成分とする高分子固体電解質用硬化性組成物に関するものである。

(A) SiH基を有するポリシロキサン

(B) ベンゼン環、シロキサン結合(Si-O-Si)から構成される結合)、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選ばれた構造を有する2個以上のアルケニル基を有する化合物

(C) ヒドロシリル化触媒

(D) 電解質塩化合物

【0006】

【発明の実施の形態】【A成分について】本発明の

(A)成分としては、SiH基を有するポリシロキサンであれば、従来公知のものを制限無く使用することが出来る。

【0007】(A)成分であるポリシロキサンは、ケイ素原子上の置換基として、ポリエチレンオキサイド及び/又は、環状カーボネート構造及び/又は環状エーテル構造を有し、なおかつSiH基を2個以上有するものであることが好ましい。

【0008】(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基としてポリエチレンオキサイドを有するものである場合には、(A)成分であるポリシロキサン中のケイ素原子の10%～95%が、オキシエチレン単位の重合度が1～12であるポリエチレンオキサイドを置換基として有することが好ましく、ポリシロキサン中のケイ素原子の40%～90%が、オキシエチレン単位の重合度が1～12であるポリエチレンオキサイドを置換基として有することがさらに好ましい。

【0009】(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基としてポリエチレンオキサイドを有する場合、(A)成分は以下の構造で表されるものであることが好ましい。

【0010】

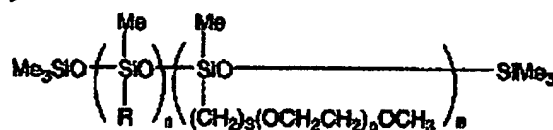
【化1】

(4)

特開2002-63936

5

6



(式中、 m 、 n はそれぞれ1以上の整数で、 p は1~12の整数である。 R は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表し、 n が2以上の場合、 R はそれぞれ同じでも異なっているもよい。ただし R のうち少なくとも1つは水素原子である。なお、 m 個ある繰り返し単位と n 個ある繰り返し単位の並び方は順不同である。)

なお、本発明の(A)成分は分子中にSiH基を1個以上有するものであるが、SiH基を2個以上有するものであること(すなわち上式中の R のうち少なくとも2つが水素原子であること)がより好ましい。

【0011】また(A)成分が上式で表される場合には、以下に示すポリエチレンオキシドの導入率(%, 以下Gで表す)が10%~95%であることが好ましく、40%~90%であることがさらに好ましい。

$$G = \left(\frac{m}{m+n+2} \right) \times 100$$

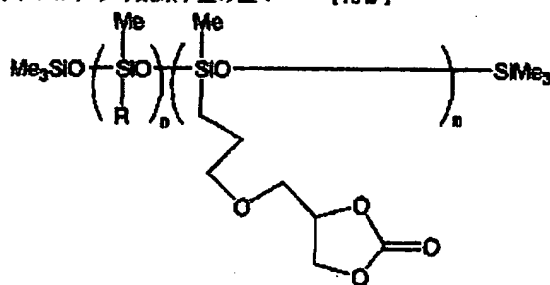
(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置*

換基としてポリエチレンオキシドを有する場合、ポリシロキサンにポリエチレンオキシドを有していることから(A)成分の誘電率が高くなり、支持電解質を溶解、解離する能力に優れている。また主鎖にシロキサンを有していることからガラス転移温度が低く、イオンの移動を容易にしている。またこのような高分子化合物は高温における安定性も高い。従って従来の高分子電解質では達成できなかった高温での劣化防止、低温における高イオン伝導性の発現が本発明によって達成された。

【0012】(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基中に環状カーボネート構造を有する場合、(A)成分は以下の構造で表されるものであることが好ましい。

【0013】

【化2】



(式中、 m 、 n はそれぞれ1以上の整数である。 R は水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表し、 n が2以上の場合、 R はそれぞれ同じでも異なっているもよい。ただし R のうち少なくとも1つは水素原子である。なお、 m 個ある繰り返し単位と n 個ある繰り返し単位の並び方は順不同である。)

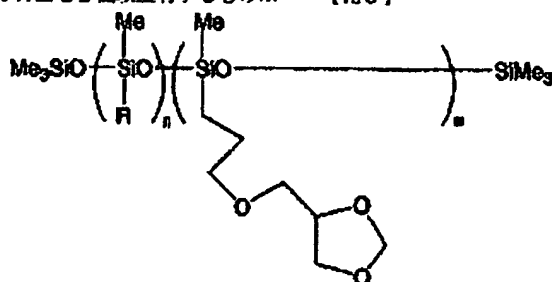
なお、本発明の(A)成分は分子中にSiH基を1個以上有するものであるが、SiH基を2個以上有するもの*

であること(すなわち上式中の R のうち少なくとも2つが水素原子であること)がより好ましい。

【0014】(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基中に環状エーテル構造を有する場合、(A)成分は以下の構造で表されるものであることが好ましい。

【0015】

【化3】



(式中、 m 、 n はそれぞれ1以上の整数である。 R は水 50 素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を表し、 n が2

7

以上の場合、Rはそれぞれ同じでも異なってもよい。ただしRのうち少なくとも1つは水素原子である。なお、m個ある繰り返し単位とn個ある繰り返し単位の並び方は異なるものである。）

なお、本発明の(A)成分は分子中にSiH基を1個以上有するものであるが、SiH基を2個以上有するものであること(すなわち上式中のRのうち少なくとも2つが水素原子であること)がより好ましい。

【0016】(A)成分であるポリシロキサンが、ケイ素原子上の置換基中に環状カーボネート構造又は環状エーテル構造を有する場合も、(A)成分の誘電率が高くなり、支持電解質を溶解、解離する能力に優れている。また主鎖にシロキサンを有していることからガラス転移温度が低く、イオンの移動を容易にしている。またこのような高分子化合物は高温における安定性も高い。従って従来の高分子電解質では達成できなかった高温での劣化防止、低温における高イオン伝導性の発現が本発明によって達成された。

【0017】本発明の(A)成分であるポリシロキサンの重量平均分子量Mw(ポリスチレン換算)は600~100000であることが好ましく、2000~100000であることがさらに好ましい。

【B成分について】本発明の(B)成分としては、ベンゼン環、シロキサン結合(Si-O-Siから構成される結合)、カルボニル基、アミド結合及びアミノ基からなる群より選ばれる構造を有する2個以上のアルケニル基を有する化合物であれば従来公知のものを制限無く使用することが出来る。

【0018】(B)成分としてこのましい分子量は80~1000の範囲である。

【0019】(B)成分の具体例としては、ビスフェノールAジアリルエーテル、2,2'-ジアリルビスフェノールA、ジアリルアミン、ジビニルベンゼン、ジアリルマレート、1,3-ジアリルウレア、ジアリルスクシネート、ジアリルカーボネート、ジアリルジカーボネート、ジアリルフタレート、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、アリル末端アクリルポリマーなどが挙げられる。

【C成分について】本発明の(C)成分としては、ヒドロシリル化触媒であれば従来公知のものを制限無く使用することが出来る。

【0020】(C)成分としては、白金化合物あるいはルテニウム化合物あるいはロジウム化合物から選ばれるものが好ましく、白金化合物であることがさらに好ましい。

【0021】(C)成分として好ましいものとして、例えば、白金ビニルシロキサン、塩化白金酸、Pt(CO)₂、などが挙げられる。【D成分について】本発明の

(D)成分としては、電解質塩化合物であれば従来公知

(5)

特開2002-63936

8

のものを制限無く使用することが出来る。

【0022】(D)成分としては、金属陽イオン、アンモニウムイオン、アミジニウムイオン、及びグアニジウムイオンからなる群より選ばれる陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、AsF₆⁻、PF₆⁻、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、R'SO₃⁻、(R'SO₃)⁻、(R'SO₃)⁻N⁻、及び(R'SO₃)⁻(R'SO₃)⁻(R'SO₃)⁻C⁻〔R¹、R¹、R¹は電子吸引性基を示す。〕からなる群より選ばれる陰イオンとからなる化合物であることが好ましい。

【0023】また、R'SO₃⁻、(R'SO₃)⁻、(R'SO₃)⁻N⁻、及び(R'SO₃)⁻(R'SO₃)⁻(R'SO₃)⁻C⁻、中のR¹、R¹、R¹は各々独立して炭素数が1から6までのパーフルオロアルキル基又はパーフルオロアリアル基であることが好ましい。

【0024】(D)成分の金属陽イオンは、周期表1族又は2族に属する金属、遷移金属、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn及びAg金属から選ばれた金属の陽イオンであることが好ましく、Li⁺のイオンであることが特に好ましい。

【0025】(D)成分としては、具体的には、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、又はLi(C₂F₅SO₂)₂が特に好ましい。本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物において、(A)成分と(B)成分のモル比は0.01~5.0であることが好ましく、さらに好ましくは0.05~3.0である。(C)成分であるヒドロシリル化触媒は(B)成分の二重結合1モルに対して、0.000001~0.1モルであることが好ましく、さらに好ましくは0.00001~0.01モルである。(D)成分である電解質塩化合物は、高分子固体電解質用硬化性組成物1g中に0.01ミリモル~10ミリモル含有されることが好ましく、さらに好ましくは0.10ミリモル~5.0ミリモルの範囲である。

【0026】本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物は、十分なイオン伝導度を有するが、さらに高いイオン伝導度が必要な場合などには、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチrolakton、1,3-ジオキソラン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド及びポリエチレングリコールジメチルエーテルなどの有機電解液を添加させても良い。また更に高分子化合物、他の両親媒性化合物などを添加しても良い。イオン伝導度と強度との両立の点から該有機電解液の量は(A)成分に対して10~90%が好ましく、30~70%がさらに

(6)

特開2002-63936

9

10

好ましい。

【0027】本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物は、ヒドロシリル化反応により架橋して、3次元網目構造を有するものである。従って従来の高分子電解質で問題であった流動性の防止、機械的強度の向上、加工性・成形性の向上を達成することが可能である。

【固体電解質製造法】本発明の(A)成分であるSiH基を有するポリシロキサンは、例えば以下に示す方法で合成されるが、この方法に限定されるものではない。

【0028】ポリオルガノハイドロジェンシロキサンに対し、溶媒中、ヒドロシリル化触媒、末端オレフィンを有するポリエチレンオキサイドを滴下してヒドロシリル化させ、十分攪拌した後、溶媒を減圧除去することにより、ポリエチレンオキサイドを置換基に有するポリシロキサンを得る。ここで使用するポリシロキサンの重量平均分子量Mw(ポリスチレン換算)は、2000~100000であることが好ましい。ここで使用する溶媒は特に限定されるものではないが、好ましいものとしては、例えばトルエンなどが挙げられる。反応温度は特に限定されるものではないが、室温~100℃で実施されるのが好ましい。また添加する末端オレフィンを有するポリエチレンオキサイドとポリシロキサン中のSiH基の比率(オレフィン基/SiH基のモル比)は0.10~0.95の範囲にあるのが好ましい。さらには0.40~0.90の範囲にあるのが好ましい。特に好ましいのは0.50~0.85の範囲である。ヒドロシリル化触媒は特に限定されるものではないが、白金化合物、ロジウム化合物、ルテニウム化合物が好ましい。例としては、白金ビニルシロキサン、塩化白金酸などが挙げられる。

【0029】本発明の方法は、バッチ法、セミバッチ法又は連続式で実施する。この反応容器は、例えば連続的攪拌タンク反応容器でありうる。この方法はバッチ式あるいは連続式でこなうのが好ましい。

【0030】このようにして得られた(A)SiH基を有するポリシロキサンに対し、(B)ベンゼン環、シロキサン結合、カルボニル基、アミド結合、及びアミノ基からなる群より選ばれた構造を有する2個以上のアルケニル基を有する化合物、(C)ヒドロシリル化触媒、

(D)電解質塩化合物を混合してから、加熱することにより高分子固体電解質用のフィルムを得ることができる。硬化反応の温度は特に限定されるものではないが、室温~150℃の範囲が好ましく、室温~120℃の範囲がさらに好ましい。特に好ましくは70℃から100℃の範囲が好ましい。

【0031】本発明における高分子固体電解質用硬化性組成物の製造方法には特に制約はない。また反応容器の種類は重要でない。しかしながら副反応を防ぐため、非反応性材料で形成された反応容器中でおこなうのが好ましい。

【電池作製】本発明で示された高分子固体電解質用硬化性組成物を用いると、高分子の利点である可とう性を有して大面積薄膜形状の固体電解質が容易に得られる。本発明で示された固体電解質を用いたリチウムポリマー電池の作製が可能である。この場合、正極材料として好ましいものとしては、例えばリチウム-マンガン複合酸化物、コバルト酸リチウム、五酸化バナジウム、ポリアセン、ポリピレン、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリピロール、ポリフラン、ポリアズレン、その他硫黄化合物などが挙げられる。負極材料として好ましいものとしては、例えばリチウム金属、リチウムがグラファイトあるいはカーボンの層間に吸蔵された層間化合物、リチウム-鉛合金などが挙げられる。また、本発明の固体電解質の高い電気伝導性を利用して、アルカリ金属イオン、Cuイオン、Caイオン、及びMgイオンなどの陽イオンのイオン電極の電極として利用することも考えられる。

【0032】

【実施例】次に本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 反応容器に、ポリメチルハイドロジェンシロキサン4g、トルエン約10g及び白金ビニルシロキサン 1.2×10^{-3} mmolを加え、反応温度80℃で攪拌した。この混合物中に末端にアリル基を有する平均分子量約400のポリエチレンオキサイド24g(58mmol)を滴下した。滴下終了から3時間後反応を終了させトルエンを減圧除去した。その結果、ポリエチレンオキサイドの導入率(ポリシロキサンの全ケイ素原子中での、ポリエチレンオキサイドを置換基として有するケイ素原子の割合)が74%のポリシロキサンが得られた。得られたポリエチレンオキサイド変性のポリシロキサン3.0gに、ビスフェノールAジアルルエーテル73mg(0.24mmol)、白金ビニルシロキサン 7.2×10^{-4} mmol及びLiClO₄108mg(1.0mmol)をTHF約1mlに溶解させたものを混合し、プレス機を使用して80℃で4時間加熱した。その結果無色透明の薄膜状物質を得た。この得られた薄膜状物質のイオン伝導度を、白金を電極とし、電圧0.5V、周波数範囲42Hz~5MHzの交流法を用い、複素インピーダンス法により算出した。その結果、25℃におけるイオン伝導度は 1.5×10^{-4} S/cmであった。

(実施例2) 実施例1と同様の方法で得られたポリエチレンオキサイド変性のポリシロキサン(変性率:50%)3.0gにアセトニトリル約1mlに溶解させたものとLi(CF₃SO₃)₂N947mg(Li/EO=0.08)を溶解した。この溶液にビスフェノールAジアルルエーテル131mg(0.43mmol)、白金

11

ビニルシロキサン $20 \times 10^{-4} \text{ mmol}$ を混合し脱法した。補強材としてポリプロピレン不織布に上記溶液を含浸し、 90°C 、6時間真空中で硬化した。上記手順で厚さ $130 \mu\text{m}$ の電解質膜を得た。

(実施例3)

【 LiCoO_2 正極の試作】以下のポリマー電解質含浸用 LiCoO_2 正極を作製した。

・電極組成： LiCoO_2 ：黒鉛：アセチレンブラック： PVdF ＝ $87:9:1:3$

・電極密度： 2.68 g/cc （気孔率 38% ）

・電極厚み： $51 \mu\text{m}$

・電極伝導度： $1.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$

含浸用 LiCoO_2 正極に実施例2記載の未架橋ポリマー溶液に浸し、減圧下1時間真空含浸した。 90°C 、6時間真空中で硬化させることにより、密度： 3.12 g/cc 、電極伝導度： $8.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の正極*

表1. 初期インピーダンス特性

電解質膜	厚み (μm)	温度	初期バルク抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	初期界面抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PE05 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	130	25°C	81 ($1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)	355
		60°C	8 ($1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)	53

電解質に起因するバルク抵抗は 25°C で $81 \Omega \cdot \text{cm}^2$ （イオン伝導度： $1.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）、 60°C で $8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ （イオン伝導度： $1.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）であった。また、リチウム界面に起因すると考えられる界面抵抗も 25°C で $355 \Omega \cdot \text{cm}^2$ （イオン伝導 *

・測定温度： 60°C

・充放電条件

充電：定電流（ 0.1 CA ： 0.16 mAh/cm^2 ）

定電圧（ 4.2 V vs Li/Li^+ ）12時間

放電：定電流（ 0.1 CA ： 0.16 mAh/cm^2 ）

終止（ 3.0 V vs Li/Li^+ ）

初期充放電曲線を図3に示した。初期容量は 127 mAh/g 、初期効率率は 84.5% であり、充放電可能であった。1サイクル終了後のインピーダンス特性を図4に示した。充放電により、 187Ω の正極界面に起因する抵抗が生じた。

【保存特性】上記で作製した電池について、 60°C 、充

(7)

特開2002-63936

12

*が得られた。

(実施例4)

【電池の試作】

・正極：実施例3で作製した LiCoO_2 電極 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$

・負極：リチウム金属、面積 $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$

・電解質膜：実施例2で作製した電解質膜 厚さ $130 \mu\text{m}$

の構成でリチウムポリマー電池を作製した。

10 【初期交流インピーダンス特性】上記で作製した電池について、周波数： $20000 \sim 0.1 \text{ Hz}$ 、 ΔV ： 10 mV 、温度： 25°C 、 60°C において初期交流インピーダンス特性を評価した。結果を表1、図1、図2に示した。

【0033】

【表1】

※度： $1.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）、 60°C で $53 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と良好な値を示した。

30 【初期充放電特性】上記で作製した電池について以下の条件で初期充放電特性を評価した。

電圧状態で保存特性を評価した。 200 時間、 500 時間後のインピーダンス測定結果を図5、図6、表2に示した。

【0034】

【表2】

(8)

特開2002-63936

13

14

表2 . 保存時のインピーダンス変化 (60℃)

電解質膜	時間	初期バルク抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	界面抵抗1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	界面抵抗2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PE05 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$	0時間	8	68	187
	200時間	8	76	168
	500時間	9	95	235

500時間保存後において、バルク抵抗の変化は認められなかった。また、界面抵抗についてはリチウム側（還元側）に起因すると考えられる抵抗成分については、88 Ω から95 Ω と1.4倍、正極側（酸化側）に起因すると考えられる抵抗成分については187 Ω から235 Ω と1.3倍に増加したものの、電気化学的酸化・還元に対して基本的安定性を有していた。また、保存後の充放電特性についても初期と同様であり、大きな劣化は認められなかった。

【0035】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物は加工性に優れ、また、本発明の高分子固体電解質用硬化性組成物より得られる高分子固体電解質は、イオン伝導度が高く、その温度依存性が小さく、さらに十分な機械強度を有するものである。また、該高分子固体電解質を用いて作製したリチウムポリマー電池は優れた電気化学的特性を有している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムボ

*リチウム電池の25℃におけるCole-Coleプロットを示す図である。

【図2】本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムポリマー電池の60℃におけるCole-Coleプロットを示す図である。

【図3】本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムポリマー電池の酸化還元反応特性を示す図である。

【図4】本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムポリマー電池1サイクル充放電後の60℃におけるCole-Coleプロットを示す図である。

【図5】本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムポリマー電池の60℃/200時間保存後の60℃におけるCole-Coleプロットを示す図である。

【図6】本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムポリマー電池の60℃/500時間保存後の60℃におけるCole-Coleプロットを示す図である。

【図7】本発明の高分子固体電解質を用いたリチウムポリマー電池の60℃/500時間保存後の酸化還元反応特性を示す図である。

【図3】

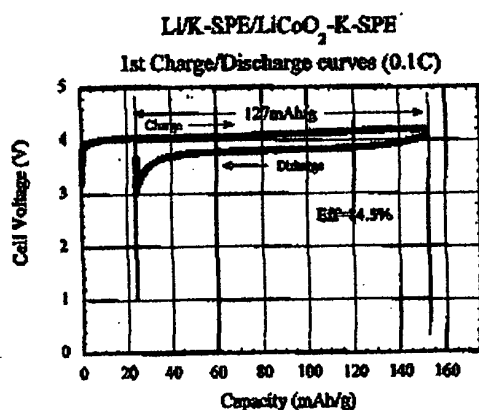


図3. 電池初期充放電特性

【図7】

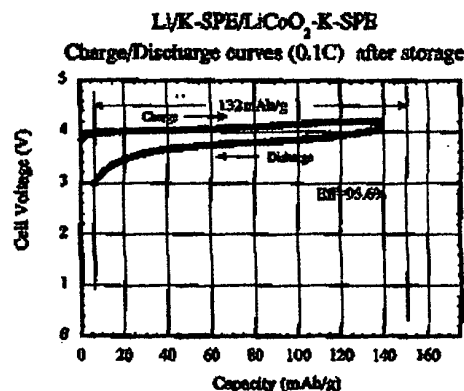


図7. 500時間保存後充放電特性

(9)

特開2002-63936

【図1】

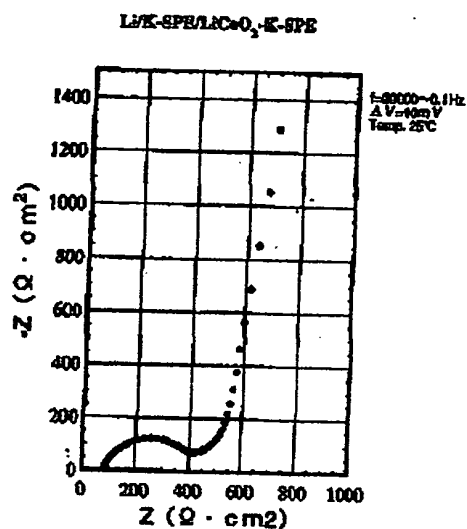


図1. 初期インピーダンス特性(25°C)

【図2】

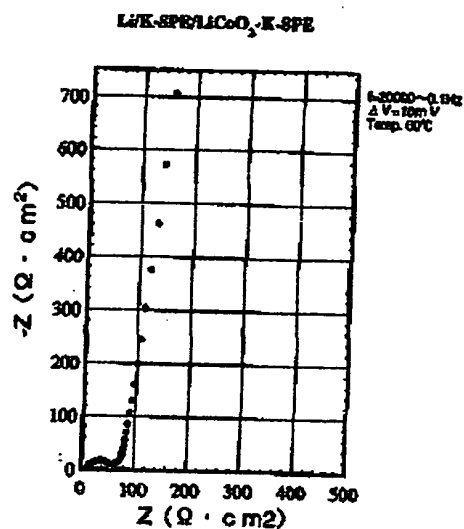
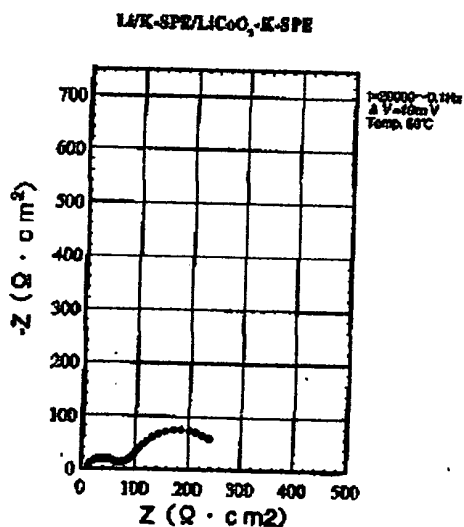
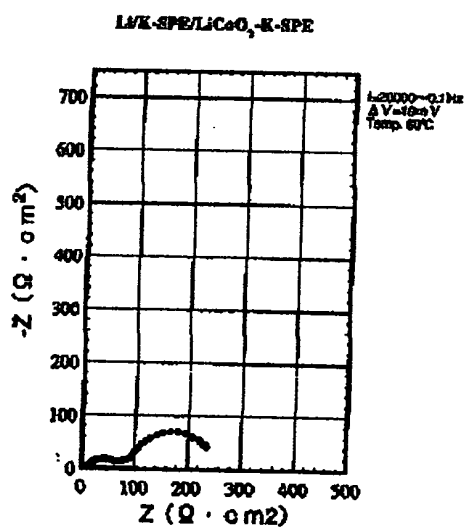


図2. 初期インピーダンス特性(60°C)

【図4】

図4. 初期インピーダンス特性(60°C)
(1サイクル充放電後)

【図5】

図5. 初期インピーダンス特性(60°C)
(60°C 200時間保存後)

(10)

特開2002-63936

【図6】

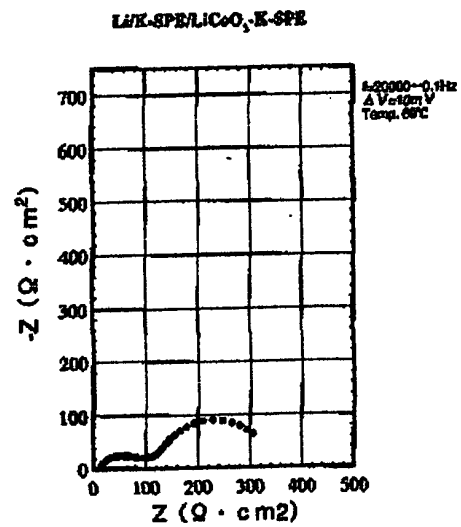


図6. 初期インピーダンス特性(60°C)
(60°C 500時間保存後)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Hardenability constituent for solid polymer electrolytes which uses - (D) as an indispensable component.

(A) The polysiloxane (B) benzene ring which has a SiH basis, siloxy combination (combination which consists of Si-O-Si), a carbonyl group, amide combination, and (Compound C) hydrosilylation (catalyst D) electrolyte salt compound that carries out the organic machine chosen from the group which consists of an amino group, and has two or more alkenyl machines. [Claim 2] (A) The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 with which it is characterized by having two or more SiH bases while the polysiloxane which is a component has a polyethylene oxide as a substituent on a silicon atom.

[Claim 3] (A) The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 with which it is characterized by having two or more SiH bases while the polysiloxane which is a component has annular carbonate structure in the substituent on a silicon atom.

[Claim 4] (A) The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 2 characterized by 10% - 95% of the silicon atom in the polysiloxane which is a component having as a substituent the polyethylene oxide whose polymerization degree of an oxyethylene unit is 1-12.

[Claim 5] (A) The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 2 characterized by 40% - 90% of the silicon atom in the polysiloxane which is a component having as a substituent the polyethylene oxide whose polymerization degree of an oxyethylene unit is 1-12.

[Claim 6] A component (B) Bisphenol A diaryl ether, 2, and 2'-diaryl bisphenol A, A diarylamine, a divinylbenzene, diallyl maleate, 1, 3-diaryl urea, Diaryl succinate, diaryl carbonate, diallyl dicarbonate, A diallyl phthalate, 1, 3-divinyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, 3-divinyl - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disilazane and hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 to 5 which is what is chosen from the group which consists of allyl-compound end acrylic polymer.

[Claim 7] (C) The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 to 6 with which the hydrosilylation catalyst which is a component is characterized by being chosen out of the group which it becomes from a platinum compound, a ruthenium compound, and a rhodium compound.

[Claim 8] (D) The cation chosen from the group which the electrolyte salt compound which is a component becomes from a metal cation, an ammonium ion, friend JINIUMU ion, and GUANIJTUMU ion, A chloride ion, bromine ion, iodine ion, perchloric acid ion, thiocyanic-acid ion, Tetrafluoro boron acid ion, a nitrate ion, AsF₆⁻, PF₆⁻, Stearyl sulfonic-acid ion, octyl sulfonic-acid ion, the dodecylbenzenesulfonic acid ion, naphthalene sulfonic-acid ion, dodecyl naphthalene sulfonic-acid ion, R₁SO₃⁻, N(R(R₁SO₂)₂SO₂)⁻, and (R₁SO₂) (R₂SO₂) (R₃SO₂) C-[-- R₁, R₂, and R₃ show an electronic suction nature machine] a shell -- the hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 to 7 characterized by being the compound which consists of an anion chosen from a group

[Claim 9] The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 8 with which R₁, R₂, and R₃ are characterized by carbon numbers being the perfluoroalkyl machines or perfluoro aryl groups from 1 to 6.

[Claim 10] The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 8 or 9

characterized by being the cation of the metal chosen from the metal with which a metal cation belongs to periodic-table 1 group or two groups.

[Claim 11] The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 8 or 9 whose metal cation is Li+.

[Claim 12] (D) the electrolyte compound salt which is a component -- LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, and LiCF₃ -- the hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 8 characterized by being what chosen from SO₃, LiN (CF₃SO₂)₂, or the group that consists of Li (C₂F₅SO₂)₂

[Claim 13] The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 8 or 9 characterized by a metal cation being a cation of transition metals.

[Claim 14] The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 8 or 9 which is the cation of the metal chosen from the group which a metal cation becomes from Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, and Ag metal.

[Claim 15] (D) The hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 to 14 with which the electrolyte salt compound which is a component is characterized by carrying out 0.10 millimole -5.0 millimole content into 1g of hardenability constituents for solid polymer electrolytes.

[Claim 16] The lithium-polymer battery which arranged as an electrolyte the hardened material obtained by hardening the hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 to 15 between a negative electrode and a positive electrode.

[Claim 17] The lithium-polymer battery according to claim 16 which is at least one chosen from the group which consists of the carbon material to which the negative electrode carried out occlusion of the inorganic material which carried out occlusion of a metal lithium, a lithium alloy, and the lithium, and the lithium.

[Claim 18] The gel lithium-polymer battery which added at least one organic electrolytic solution chosen from the group which becomes a hardenability constituent for solid polymer electrolytes according to claim 1 to 15 from propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, gamma-butyrolactone, 1, 3-dioxolane, dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, and PORIECHIRENGURIKORUJIMECHIRUETERU, and was arranged between the negative electrode and the positive electrode by using as an electrolyte the hardened material obtained by hardening this constituent.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the lithium-polymer battery which used the hardenability constituent for solid polymer electrolytes, and it. The solid polymer electrolyte which the hardenability constituent for solid polymer electrolytes of this invention excels [solid polymer electrolyte] in processability, and is obtained from the hardenability constituent of this invention has high ionic conductivity, it has the outstanding charge-and-discharge property, and good stability is shown also to electrochemical oxidation and reduction.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] In order to use the polyelectrolyte for the lithium ion battery or the electrochemical device, it is indispensable that have high ionic conductivity by the hot large temperature requirement from low temperature, and crystallinity is not shown etc. However, a polyelectrolyte with which are synthetically satisfied of such a requirement is not developed until now.

[0003] Although organic solvents, such as propylene carbonate and ethyl methyl carbonate, are conventionally used for the electrolyte used for a lithium ion battery etc. broadly, generally as for these, 70-90 degrees C is a use limitation in a pyrosphere by the relation between the boiling point and vapor pressure. As a method of improving the safety of such an organic solvent, research of the polyelectrolyte centering on a polyethylene oxide (it is hereafter indicated as PEO) is done recently. the metal salt 3 with which PEO belongs to periodic-table 1 group or two groups, for example, LiCF_3SO_3 , and LiClO_4 and $\text{NaCF}_3 - \text{SO}_3$, LiI , etc. and a complex are formed, ion conductivity comparatively good in the temperature field beyond a room temperature is shown, and preservation stability is also still better. However, although the ion conductivity of PEO has large temperature dependence and good ionic conductivity is shown above 60 degrees C, at the temperature of 20 degrees C or less, ionic conductivity falls remarkably. Therefore, it was difficult to include in goods with versatility which is used at low temperature. The method of introducing low molecular weight PEO into the side chain of vinyl system polymer as a method of raising ionic conductivity using low molecular weight PEO is reported to Polymer, and 25 and 1600 (1984) by D.J. Banistar and others. However, although these polymeric materials formed Li salt and the complex, its ionic conductivity in low temperature was inadequate. The material which furthermore introduced low molecular weight PEO into the side chain of a polysiloxane is Journal. of Power Although indicated by Sourse, 20,327 (1987) and JP,63-136409,A, and JP,2-265927,A, utilization is not carried out by which reason a synthetic prescription which is not [that ionic conductivity is inadequate or] amorphous is not easy for nil why it is liquefied and the mechanical strength inferior to processability and a moldability is inadequate. Although the hydrosilylation bridge formation object compound of a PEO side chain, the polysiloxane which has a SiH basis, and the olefin which has a polyethylene oxide in a principal chain was indicated by JP,3-115359,A, ionic conductivity was quite as low as about $-one\ 4.9 \times 10^{-6}\ \text{S-cm}$, and was not satisfactory.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] The solid polymer electrolyte which the hardenability constituent for solid polymer electrolytes of this invention excels [solid polymer electrolyte] in processability, and is obtained from the hardenability constituent for solid polymer electrolytes of this invention has high ionic conductivity, and the temperature dependence has small still more sufficient mechanical strength. Moreover, the lithium-polymer battery produced using this solid polymer electrolyte has the outstanding electrochemical property.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention shows high ionic conductivity and offers the hardenability constituent which gives the solid polymer electrolyte excellent also in the mechanical strength.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] this invention relates to the hardenability constituent for solid polymer electrolytes which uses (A) - (D) as an indispensable component.

(A) The polysiloxane (B) benzene ring which has a SiH basis, siloxy combination (combination which consists of Si-O-Si), a carbonyl group, amide combination, and (Compound C) hydrosilylation (catalyst D) electrolyte salt compound that has two or more ARUKENIRU machines which have the structure chosen from the group which consists of an amino group. [0006]

[Embodiments of the Invention] [A component] If it is the polysiloxane which has a SiH basis as a (A) component of this invention, it can be used that there is no limit of a well-known thing conventionally.

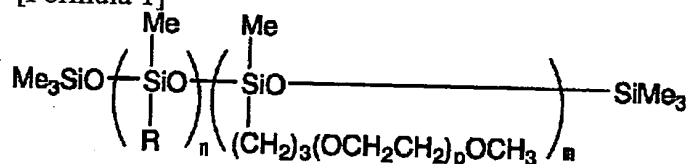
[0007] (A) the polysiloxane which is a component -- as the substituent on a silicon atom -- a polyethylene oxide, annular carbonate structure, and/or cyclic ether structure -- having -- in addition -- and it is desirable that it is what has two or more SiH bases

[0008] (A) When the polysiloxane which is a component is what has a polyethylene oxide as a substituent on a silicon atom, it is desirable that 10% - 95% of the silicon atom in the polysiloxane which is the (A) component has as a substituent the polyethylene oxide whose polymerization degree of an oxyethylene unit is 1-12, and it is still more desirable that 40% - 90% of the silicon atom in a polysiloxane has as a substituent the polyethylene oxide whose polymerization degree of an oxyethylene unit is 1-12.

[0009] (A) When the polysiloxane which is a component has a polyethylene oxide as a substituent on a silicon atom, as for the (A) component, it is desirable that it is what is expressed with the following structures.

[0010]

[Formula 1]



(m and n are one or more integers among a formula, respectively, and p is the integer of 1-12.) R expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and when n is two or more, even if R is the same respectively, it may differ. However, at least one of R is a hydrogen atom. In addition, how to locate in a line m repeat units [n] and the existing repeat unit is order different. In addition, although the (A) component of this invention has one or more SiH bases in a molecule, it is more desirable that it is what has two or more SiH bases (that is, at least two of R in an upper formula should be a hydrogen atom).

[0011] Moreover, when the (A) component is expressed with an upper formula, it is desirable that the rate of introduction of a polyethylene oxide (it expresses with Following G%) shown below is 10% - 95%, and it is still more desirable that it is 40% - 90%.

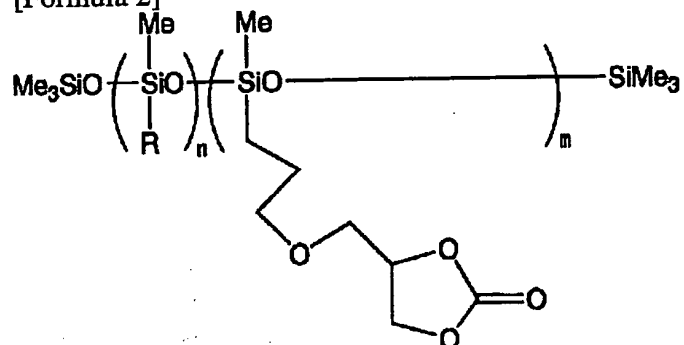
When the polysiloxane which is $G = [m/(m+n+2)] \times 100$ (A) component has a polyethylene oxide as a substituent on a silicon atom, since it has the polyethylene oxide in the side chain of a polysiloxane, the dielectric constant of the (A) component becomes high, and it excels in the capacity which dissolves a supporting electrolyte and is dissociated. Moreover, since it has the siloxane in the

principal chain, a glass transition temperature is low and makes movement of ion easy. Moreover, the hot stability of such a high molecular compound is also high. Therefore, in the conventional polyelectrolyte, the degradation prevention in the elevated temperature which has not been attained and the manifestation of high ion conductivity in low temperature were attained by this invention.

[0012] (A) When the polysiloxane which is a component has annular carbonate structure in the substituent on a silicon atom, as for the (A) component, it is desirable that it is what is expressed with the following structures.

[0013]

[Formula 2]



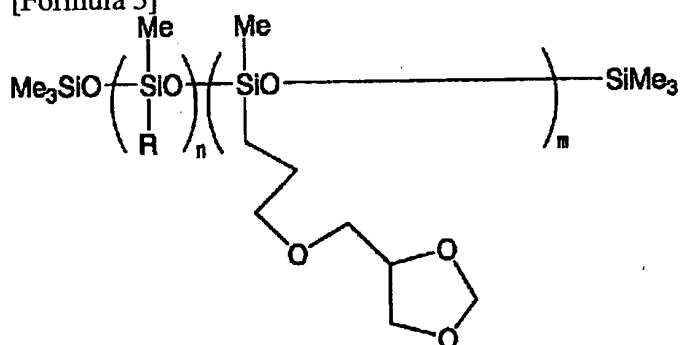
(m and n are one or more integers among a formula, respectively.) R expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and when n is two or more, even if R is the same respectively, it may differ. However, at least one of R is a hydrogen atom. In addition, how to locate in a line m repeat units [n] and the existing repeat unit is order different.

In addition, although the (A) component of this invention has one or more SiH bases in a molecule, it is more desirable that it is what has two or more SiH bases (that is, at least two of R in an upper formula should be a hydrogen atom).

[0014] (A) When the polysiloxane which is a component has cyclic ether structure in the substituent on a silicon atom, as for the (A) component, it is desirable that it is what is expressed with the following structures.

[0015]

[Formula 3]



(m and n are one or more integers among a formula, respectively.) R expresses a hydrogen atom or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, and when n is two or more, even if R is the same respectively, it may differ. However, at least one of R is a hydrogen atom. In addition, how to locate in a line m repeat units [n] and the existing repeat unit is order different.

In addition, although the (A) component of this invention has one or more SiH bases in a molecule, it is more desirable that it is what has two or more SiH bases (that is, at least two of R in an upper formula should be a hydrogen atom).

[0016] (A) When the polysiloxane which is a component has annular carbonate structure or cyclic ether structure in the substituent on a silicon atom, the dielectric constant of the (A) component becomes high and excel in the capacity which dissolves a supporting electrolyte and is dissociated. Moreover, since it has the siloxane in the principal chain, a glass transition temperature is low and

makes movement of ion easy. Moreover, the hot stability of such a high molecular compound is also high. Therefore, in the conventional polyelectrolyte, the degradation prevention in the elevated temperature which has not been attained and the manifestation of high ion conductivity in low temperature were attained by this invention.

[0017] As for the weight average molecular weight Mw (polystyrene conversion) of the polysiloxane which is the (A) component of this invention, it is desirable that it is 600-100000, and it is still more desirable that it is 2000-100000.

[B component] If it is the compound which has two or more alkenyl machines which have the structure chosen from the group which consists of the benzene ring, siloxy combination (combination which consists of Si-O-Si), a carbonyl group, amide combination, and an amino group as a (B) component of this invention, it can be used that there is no limit of a well-known thing conventionally.

[0018] (B) as a component -- this -- be better and the ranges of molecular weight are 80-1000

[0019] (B) As an example of a component, it is bisphenol A diaryl ether, 2, and 2'-diaryl bisphenol A, diarylamine, divinylbenzene, diallyl maleate, 1, 3-diaryl urea, diaryl succinate, diaryl carbonate, diallyl dicarbonate, diallyl-phthalate, 1, and 3-divinyl. - It is 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disiloxane, 1, and 3-divinyl. - 1, 1, 3, and 3-tetramethyl disilazane, allyl-compound end acrylic polymer, etc. are mentioned.

[C component] As a (C) component of this invention, if it is a hydrosilylation catalyst, it can be used that there is no limit of a well-known thing conventionally.

[0020] (C) As a component, what is chosen from a platinum compound, a ruthenium compound, or a rhodium compound is desirable, and it is still more desirable that it is a platinum compound.

[0021] (C) As a thing desirable as a component, for example, a platinum vinyl siloxane, a chloroplatinic acid, Pt(COD) 2, etc. are mentioned. [D component] As a (D) component of this invention, if it is an electrolyte salt compound, it can be used that there is no limit of a well-known thing conventionally.

[0022] (D) The cation chosen from the group which consists of a metal cation, an ammonium ion, friend JINIUMU ion, and GUANIJIUMU ion as a component, A chloride ion, bromine ion, iodine ion, perchloric acid ion, thiocyanic-acid ion, Tetrafluoro boron acid ion, a nitrate ion, AsF₆-, PF₆-, Stearyl sulfonic-acid ion, octyl sulfonic-acid ion, the dodecylbenzenesulfonic acid ion, naphthalene sulfonic-acid ion, dodecyl naphthalene sulfonic-acid ion, R₁SO₃-, N(R(R₁SO₂)₂SO₂)-, and (R₁SO₂) (R₂SO₂) (R₃SO₂) C- [-- R₁, R₂, and R₃ show an electronic suction nature machine] a shell -- it is desirable that it is the compound which consists of an anion chosen from a group

[0023] Moreover, as for R₁SO₃-, N(R(R₁SO₂)₂SO₂)- and (R₁SO₂) (R₂SO₂) (R₃SO₂) C-, and inner R₁, R₂ and R₃, it is desirable that carbon numbers are the perfluoroalkyl machines or perfluoro aryl groups from 1 to 6 respectively independently.

[0024] (D) As for the metal cation of a component, it is desirable that it is the cation of the metal chosen from the metal belonging to periodic-table 1 group or two groups, transition metals, Mn, Fe, Co, nickel, Cu and Zn, and Ag metal, and it is desirable that it is especially the ion of Li.

[0025] (D) as a component -- concrete -- LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, and LiCF₃ -- SO₃, LiN (CF₃SO₂)₂, or especially Li (C₂F₅SO₂)₂ is desirable In the hardenability constituent for solid polymer electrolytes of this invention, it is desirable still more desirable that it is 0.01-5.0, and the mole ratios of the (A) component and the (B) component are 0.05-3.0. (C) It is desirable still more desirable that it is 0.000001-0.1 mols to one mol of double bonds of the (B) component, and the hydrosilylation catalyst which is a component is 0.00001-0.01 mols. (D) It is desirable still more desirable that 0.01 millimole -10 millimole content is carried out into 1g of hardenability constituents for solid polymer electrolytes, and the electrolyte salt compound which is a component is the range of 0.10 millimole - 5.0 millimole.

[0026] Although the hardenability constituent for solid polymer electrolytes of this invention has sufficient ionic conductivity, it may make the organic electrolytic solutions, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, gamma-butyrolactone, 1, 3-dioxolane, dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, and a polyethylene-glycol wood ether, add, when still higher ionic conductivity is required. Furthermore,

you may add a high molecular compound, other amphiphilic compounds, etc. 10 - 90% of the amount of the point of coexistence with ionic conductivity and intensity to this organic electrolytic solution is desirable to the (A) component, and is still more desirable. [30 - 70% of]

[0027] The hardenability constituent for solid polymer electrolytes of this invention constructs a bridge by the hydrosilylation reaction, and has the 3-dimensional network structure. Therefore, it is possible to attain the fluid prevention which was a problem, improvement in a mechanical strength, and improvement in processability and a moldability by the conventional polyelectrolyte.

[Solid electrolyte manufacturing method] Although the polysiloxane which has the SiH basis which is the (A) component of this invention is compounded by the method shown below, it is not limited to this method.

[0028] After making the polyethylene oxide which has a hydrosilylation catalyst and an end olefin drop and hydrosilylate among a solvent to a polyorgano hydrogen siloxane and stirring enough, the polysiloxane which has a polyethylene oxide in a substituent is obtained by carrying out reduced pressure removal of the solvent. As for the weight average molecular weight Mw (polystyrene conversion) of the polysiloxane used here, it is desirable that it is 2000-100000. Although especially the solvent used here is not limited, as a desirable thing, toluene etc. is mentioned, for example. Although especially reaction temperature is not limited, it is desirable to carry out at room

temperature -100 degree C. Moreover, as for the ratio (mole ratio of an olefin machine / SiH basis) of the SiH basis in the polyethylene oxide which has the end olefin to add, and a polysiloxane, it is desirable that it is in the range of 0.10-0.95. Furthermore, it is desirable that it is in the range of 0.40-0.90. The ranges especially of a desirable thing are 0.50-0.85. Although especially a hydrosilylation catalyst is not limited, a platinum compound, a rhodium compound, and a ruthenium compound are desirable. A platinum vinyl siloxane, a chloroplatinic acid, etc. are mentioned as an example.

[0029] The method of this invention can be enforced with a batch method, a semi batch method, or continuous system. This reaction container is for example, a continuous stirring tank reaction container, and it deals in it. As for this method, it is desirable that a batch type or continuous system performs.

[0030] Thus, after mixing the compound which has two or more ARUKENIRU machines which have the structure chosen from (B) benzene ring, siloxy combination, a carbonyl group, amide combination, and the group that consists of an amino group, (C) hydrosilylation catalyst, and (D) electrolyte salt compound to the polysiloxane which has obtained (A) SiH basis, the film for solid polymer electrolytes can be obtained by heating. Although especially the temperature of a hardening reaction is not limited, the range of room temperature -150 degree C is desirable, and the range which is room temperature -120 degree C is still more desirable. The range of 70 to 100 degrees C is especially preferably desirable.

[0031] There are especially no restrictions in the manufacture method of the hardenability constituent for solid polymer electrolytes in this invention. Moreover, the kind of reaction container is not important. However, in order to prevent side reaction, it is desirable to carry out in the reaction container formed with non-reactivity material.

[Cell production] If the hardenability constituent for solid polymer electrolytes shown by this invention is used, it will have the flexibility which is the advantage of a macromolecule and the solid electrolyte of a large area thin film configuration will be obtained easily. Production of the lithium-polymer battery using the showing [by this invention] solid electrolyte is possible. In this case, as a thing desirable as a positive-electrode material, a lithium-manganese multiple oxide, a cobalt acid lithium, a vanadium pentoxide, the poly acene, the poly pyrene, the poly aniline, a polyphenylene, polyphenylene sulfide, a polyphenylene oxide, polypyrrole, the poly furan, the poly azulene, other sulfur compounds, etc. are mentioned, for example. As a thing desirable as a negative-electrode material, an intercalation compound, a lithium-lead alloy, etc. to which occlusion of a lithium metal and the lithium was carried out, for example between graphite or the layer of carbon are mentioned. Moreover, using as a diaphragm of the ion electrode of cations, such as alkali-metal ion, Cu ion, calcium ion, and Mg ion, is also considered using the high electrical conductivity of the solid electrolyte of this invention.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Next, although the example of this invention is explained concretely, this invention is not limited to the following examples.

(Example 1) Poly methyl hydrogen siloxane 4g, toluene about 10g, and platinum vinyl siloxane 1.2×10^{-3} mmol were added to the reaction container, and it stirred with the reaction temperature of 80 degrees C. Polyethylene-oxide 24g (58mmol) of the average molecular weight 400 [about] which has an allyl group at the end was dropped into this mixture. The reaction 3 hours after a dropping end was terminated, and reduced pressure removal of the toluene was carried out. Consequently, 74% of polysiloxane was obtained for the rate of introduction of a polyethylene oxide (the silicon atom which has a polyethylene oxide in the inside of all the silicon atom of a polysiloxane as a substituent comparatively). To polysiloxane 3.0g of the acquired polyethylene-oxide denaturation, what dissolved bisphenol A diaryl ether 73mg (0.24mmol), platinum vinyl siloxane 7.2×10^{-4} mmol, and LiClO₄ 108mg (1.0mmol) in THF about 1ml was mixed, and it heated at 80 degrees C to it for 4 hours using the press machine. As a result, the transparent and colorless thin film-like matter was obtained. Platinum was used as the electrode and the ionic conductivity of this obtained thin film-like matter was computed by the complex impedance method using voltage 0.5V and the alternating current anodizing process of 42Hz - 5MHz of frequency ranges. Consequently, the ionic conductivity in 25 degrees C was 1.5×10^{-4} S/cm.

(Example 2) Li(CF₃SO₂)₂N 947mg (Li/EO=0.08) was dissolved in the thing which acetonitrile about 1ml was made to dissolve in polysiloxane (rate of denaturation : 50%) 3.0g of the polyethylene-oxide denaturation acquired by the same method as an example 1. Bisphenol A diaryl ether 131mg (0.43mmol) and platinum vinyl siloxane 20×10^{-4} mmol were mixed in this solution, and the law was evaded in it. The above-mentioned solution was sunk into the polypropylene nonwoven fabric as reinforcing materials, and it hardened in 90 degrees C and 6-hour air. The electrolyte film with a thickness of 130 micrometers was obtained in the above-mentioned procedure.

(Example 3)

LiCoO₂ positive electrode for polymer electrolyte sinking in below [a trial production of LiCoO₂ positive electrode] was produced.

- electrode composition: -- LiCoO₂:graphite: -- acetylene black [:P] VdF=87:9:1:3 and electrode density: -- 2.68g (38% of porosity)/cc

- electrode thickness: -- 51 micrometer and electrode conductivity: -- it dipped in the non-crosslinked-polymer solution of example 2 publication, and vacuum impregnation was carried out to LiCoO₂ positive electrode for 1.2×10^{-2} S/cm sinking in for bottom 1 hour of reduced pressure dense by making it harden in 90 degrees C and 6-hour air degree: -- the positive electrode of 3.12g [// cc] and electrode conductivity: 8.8×10^{-3} S/cm -- profit ****.

(Example 4)

[A trial production of a cell]

- Positive electrode : LiCoO₂ electrode produced in the example 3 1.0×1.0 cm² and a negative electrode: A lithium metal, area 1.2×1.2 cm² and an electrolyte film: Electrolyte film produced in the example 2 Thickness The lithium-polymer battery was produced with 130-micrometer composition. About the cell produced by the [initial alternating current impedance-characteristic] above, the initial alternating current impedance characteristic was evaluated in frequency: 20000-0.1Hz, delta V: 10mV, temperature: 25 degree C, and 60 degrees C. The result was shown in Table 1, drawing 1 , and

drawing 2 .

[0033]

[Table 1]

表1. 初期インピーダンス特性

電解質膜	厚み (μm)	温度	初期バルク抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	初期界面抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PE05 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$	130	25°C	81 ($1.6 \times 10^{-4} \text{S/cm}$)	355
		60°C	8 ($1.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$)	53

The bulk resistors resulting from an electrolyte were the 8 ohm-cm² (ionic conductivity : $1.6 \times 10^{-3} \text{S/cm}$) at 25 degrees C in 2 (ionic conductivity : $1.6 \times 10^{-4} \text{S/cm}$) or 60 degree C of 81 ohm-cm². Moreover, the interfacial resistance considered to originate in a lithium interface also showed the 53 ohm-cm² and the good value at 25 degrees C by 2 (ionic conductivity : $1.3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$) or 60 degree C of 355 ohm-cm².

The initial charge-and-discharge property was evaluated by the following conditions about the cell produced by the [initial charge-and-discharge property] above.

- Measurement temperature : 60 degree C and charge-and-discharge conditions Charge; Constant current (0.1CA:0.16 mAh/cm²)

Constant voltage (4.2V vs Li/Li+) 12 hours Electric discharge; Constant current (0.1CA:0.16 mAh/cm²)

Termination (3.0V vs Li/Li+)

The initial charge-and-discharge curve was shown in drawing 3 . Initial capacity was 127 mAh/g, initial efficiency was 84.5%, and charge and discharge were possible. In PIDAN after 1 cycle end The SU property was shown in drawing 4 . Resistance which originates in a 187-ohm positive-electrode interface by charge and discharge It was generated.

About the cell produced by the [preservation property] above, the preservation property was evaluated by 60 degrees C and the charge state. The impedance measurement result of after (200 hours and 500 hours) was shown in drawing 5 , drawing 6 , and Table 2.

[0034]

[Table 2]

表2 . 保存時のインピーダンス変化 (60°C)

電解質膜	時間	初期バルク抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	界面抵抗1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	界面抵抗2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
PE05 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{N}$	0時間	8	68	187
	200時間	8	76	168
	500時間	9	95	235

Change of a bulk resistor was not accepted after 500-hour preservation. Moreover, although it increased by 187 to 235 ohms, and 1.3 times about the resistance component considered to originate in a 95-ohm [68 to], and 1.4 time and positive-electrode side (oxidization side) about the resistance component considered to originate in a lithium side (reduction side) about an interfacial resistance, it had fundamental stability to electrochemical oxidation and reduction. Moreover, it is the same as that

of the first stage also about the charge-and-discharge property after preservation, and big degradation was not accepted.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the Cole-Cole plot in 25 degrees C of the lithium-polymer battery using the solid polymer electrolyte of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the Cole-Cole plot in 60 degrees C of the lithium-polymer battery using the solid polymer electrolyte of this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the oxidation-reduction reaction property of the lithium-polymer battery using the solid polymer electrolyte of this invention.

[Drawing 4] It is drawing showing the Cole-Cole plot in 60 degrees C after the lithium-polymer battery 1 cycle charge and discharge using the solid polymer electrolyte of this invention.

[Drawing 5] It is drawing showing the Cole-Cole plot in 60 degrees C after 60 degrees C / 200-hour preservation of the lithium-polymer battery using the solid polymer electrolyte of this invention.

[Drawing 6] It is drawing showing the Cole-Cole plot in 60 degrees C after 60 degrees C / 500-hour preservation of the lithium-polymer battery using the solid polymer electrolyte of this invention.

[Drawing 7] It is drawing showing the oxidation-reduction reaction property after 60 degrees C / 500-hour preservation of the lithium-polymer battery using the solid polymer electrolyte of this invention.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 3]

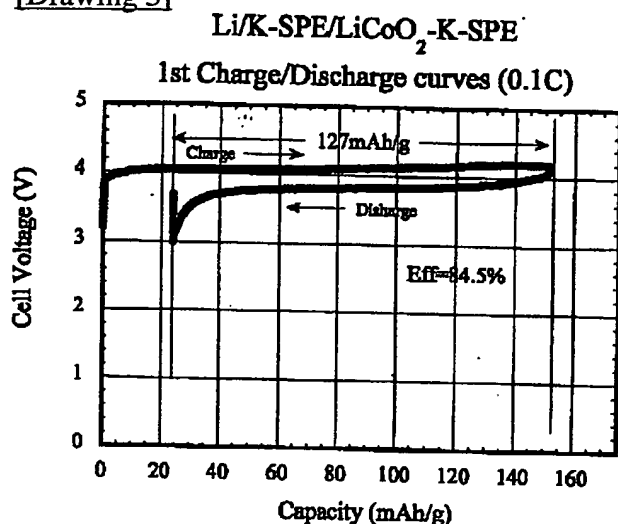


図3. 電池初期充放電特性

[Drawing 7]

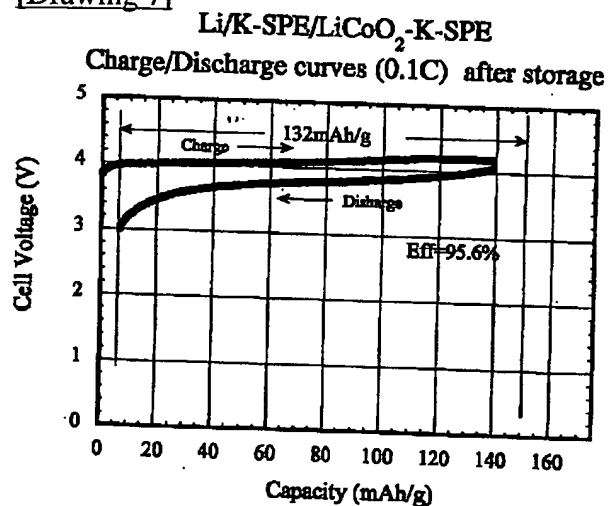


図7. 500時間保存後充放電特性

[Drawing 1]

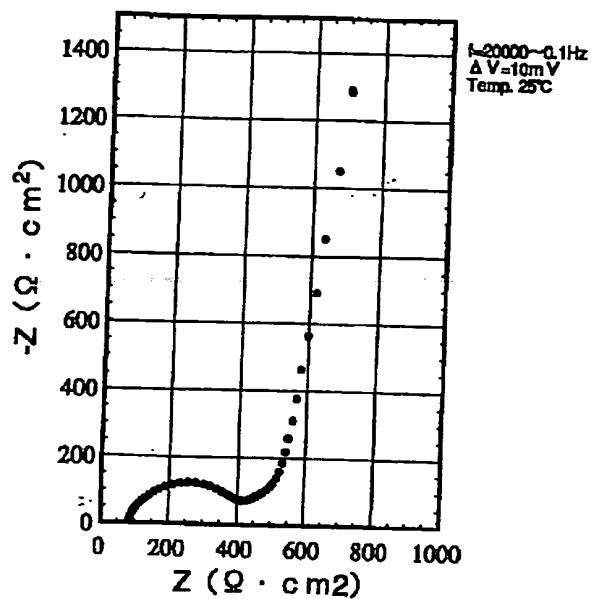
Li/K-SPE/LiCoO₂-K-SPE

図1. 初期インピーダンス特性(25℃)

[Drawing 2]

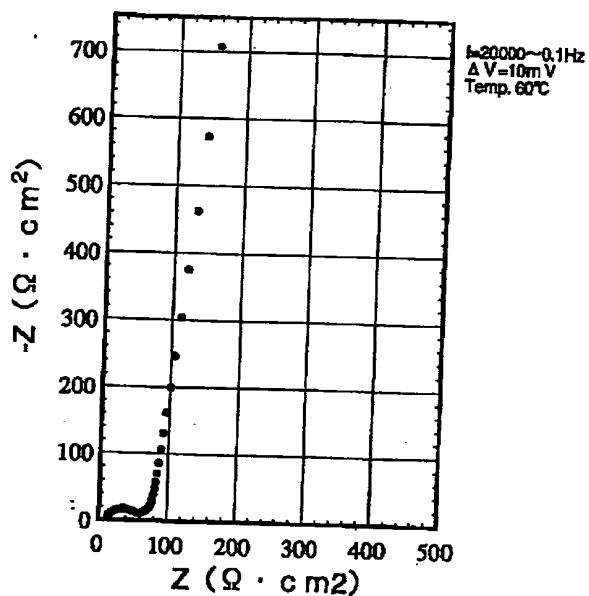
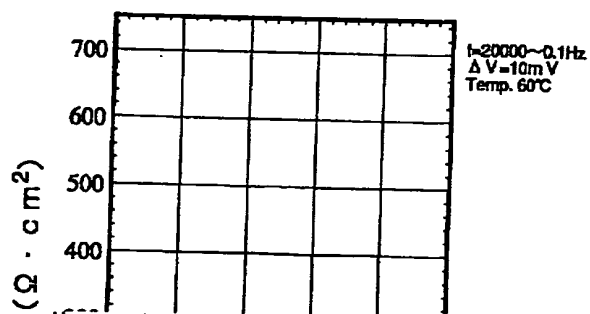
Li/K-SPE/LiCoO₂-K-SPE

図2. 初期インピーダンス特性(60℃)

[Drawing 4]

Li/K-SPE/LiCoO₂-K-SPE

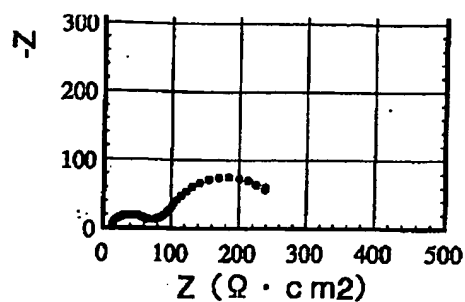


図4. 初期インピーダンス特性(60°C)
(1サイクル充放電後)

[Drawing 5]

Li/K-SPE/LiCoO₂-K-SPE

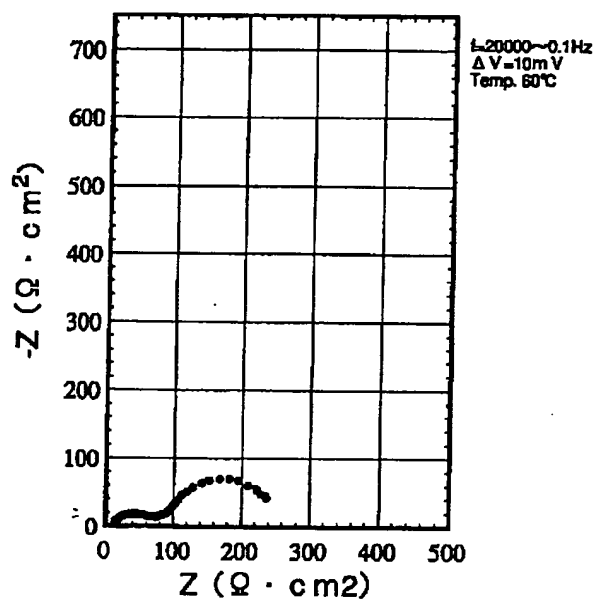
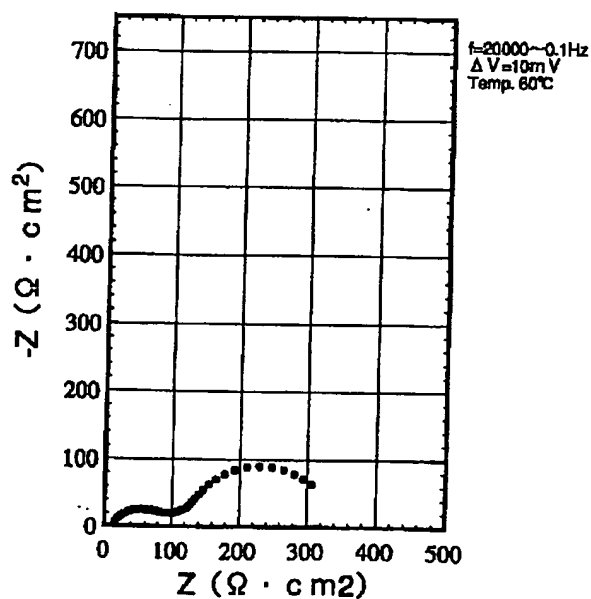


図5. 初期インピーダンス特性(60°C)
(60°C 200時間保存後)

[Drawing 6]

Li/K-SPE/LiCoO₂-K-SPE



[Translation done.]